

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 923 928 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
**23.06.1999 Bulletin 1999/25**

(51) Int Cl.<sup>6</sup> **A61K 7/027**

(21) Numéro de dépôt: **98402649.2**

(22) Date de dépôt: **23.10.1998**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**  
Etats d'extension désignés:  
**AL LT LV MK RO SI**

(72) Inventeurs:  
• **Poterie, Valérie de la**  
**77820 Le Chatelet en Brie (FR)**  
• **Mougin, Nathalie**  
**75011 Paris (FR)**

(30) Priorité: **22.12.1997 FR 9716254**

(74) Mandataire: **Lhoste, Catherine**  
**L'OREAL-DPI**  
**6 rue Bertrand Sincholle**  
**92585 Clichy Cédex (FR)**

(71) Demandeur: **L'OREAL**  
**75008 Paris (FR)**

(54) **Composition cosmétique sans transfert comprenant une dispersion de particules de polymère dans une phase grasse liquide et un polymère liposoluble**

(57) La présente invention se rapporte à une composition anhydre, notamment cosmétique, dermatologique, hygiénique ou pharmaceutique, pour le soin et/ou le maquillage de la peau, pouvant se présenter sous forme d'un produit coulé ou d'un gel comprenant au moins une matière colorante notamment pulvérulente, une dispersion de particules de polymère stabilisées en surface

dans une phase grasse liquide et un polymère liposoluble du type copolymère de la vinylpyrrolidone. Selon la quantité de polymère, il est possible d'obtenir sur les lèvres ou la peau un film souple, ayant des propriétés de sans transfert remarquables, tout en étant d'un très grand confort.

L'invention se rapporte également à l'utilisation de cette dispersion dans une telle composition.

**EP 0 923 928 A1**

## Description

**[0001]** La présente invention a trait à une composition contenant un polymère dispersible dans une phase grasse et un polymère liposoluble, destinée en particulier aux domaines cosmétique, dermatologique, pharmaceutique et hygiénique. Plus spécialement, l'invention se rapporte à une composition sans transfert pour le soin et/ou le maquillage de la peau aussi bien du visage que du corps humain, des muqueuses comme les lèvres et l'intérieur des paupières inférieures, ou encore des phanères comme les cils, les sourcils, les ongles et les cheveux.

**[0002]** Cette composition peut se présenter notamment sous forme de produit coulé en stick ou en coupelle comme les rouges ou baumes à lèvres, les fonds de teint coulés, les produits anti-cernes, les fards à paupières ou à joues, sous forme de pâte ou de crème plus ou moins fluide comme les fonds de teint ou rouges à lèvres fluides, les eyes liners, les compositions de protection solaire, ou de coloration de la peau.

**[0003]** Les produits de maquillage ou de soin de la peau ou des lèvres des êtres humains comme les fonds de teint ou les rouges à lèvres contiennent généralement des phases grasses telles que des cires et des huiles, des pigments et/ou charges et, éventuellement des additifs comme des actifs cosmétiques ou dermatologiques. Elles peuvent aussi contenir des produits dits "pâteux", de consistance souple, permettant d'obtenir des pâtes, colorées ou non, à appliquer au pinceau.

**[0004]** Ces compositions, lorsqu'elles sont appliquées sur la peau ou les lèvres, présentent l'inconvénient de transférer, c'est-à-dire de se déposer au moins en partie, en laissant des traces, sur certains supports avec lesquels elles peuvent être mises en contact, et notamment un verre, une tasse, une cigarette, un vêtement ou la peau. Il s'ensuit une persistance médiocre du film appliqué, nécessitant de renouveler régulièrement l'application de la composition de fond de teint ou de rouge à lèvres. Par ailleurs, l'apparition de ces traces inacceptables notamment sur les cols de chemisier peut écarter certaines femmes de l'utilisation de ce type de maquillage.

**[0005]** Depuis plusieurs années, les cosméticiens se sont intéressés aux compositions de rouge à lèvres et plus récemment aux compositions de fond de teint "sans transfert". Ainsi, la société Shiseido a envisagé dans sa demande de brevet JP-A-61-65809 des compositions de rouge à lèvres "sans transfert" contenant une résine siloxysilicate (à réseau tridimensionnel), une huile de silicone volatile à chaîne silicone cyclique et des charges pulvérulentes. De même la société Noevier a décrit dans le document JP-A-62-61911 des compositions de rouge à lèvres, d'eye liner, de fonds de teint "sans transfert" comportant une ou plusieurs silicones volatiles associées à une ou plusieurs cires hydrocarbonées.

**[0006]** Ces compositions, bien que présentant des

propriétés de "sans transfert" améliorées ont l'inconvénient de laisser sur les lèvres, après évaporation, des huiles de silicone, un film qui devient inconfortable au cours du temps (sensation de dessèchement et de tiraillement), écartant un certain nombre de femmes de ce type de rouge à lèvres. Pour améliorer le confort de ce type de composition, on pourrait ajouter des huiles non volatiles siliconées ou non, mais dans ce cas on perd en efficacité "sans transfert".

**[0007]** Plus récemment, la société Procter & Gamble a envisagé dans sa demande de brevet WO-A-96/36308 des compositions de mascara de type émulsion eau-dans-huile présentant une longue tenue, une résistance à l'eau et ne laissant pas de traces. Ces compositions contiennent, entre autre, un polymère insoluble dans l'eau, appelé généralement un latex, associé à polymère lipophile du type copolymère, un tensioactif du type alkyl ou alcoxy diméthicone copolyol, des huiles hydrocarbonées, des pigments et charges ainsi que des cires.

**[0008]** Les compositions à base d'huiles de silicones et de résines siliconées ainsi que celles à base de latex conduisent à des films colorés mats. Or, la femme est aujourd'hui à la recherche de produits notamment de coloration des lèvres, brillants. De plus, les propriétés de sans transfert des films déposés ne sont pas parfaites. En particulier, une pression ou un frottement prononcé, conduit à une diminution de la couleur du dépôt et à un redépôt sur le support mis en contact avec ces films.

**[0009]** En outre, les documents EP-A-497144 et FR-A-2 357 244 décrivent des compositions dites "sans transfert", contenant un polymère bloc styrène-éthylène-propylène associé à des cires, des huiles légères ou volatiles et des pigments. Ces compositions présentent l'inconvénient d'être peu confortables, d'avoir des propriétés cosmétiques quelconques et d'être difficilement formulables. Par ailleurs, les propriétés "sans transfert" de ces compositions sont très moyennes.

**[0010]** Il subsiste donc le besoin d'une composition ne présentant pas les inconvénients ci-dessus, et ayant notamment des propriétés de "sans transfert" total, même lors d'une pression ou d'un frottement prononcé ou intensif, un aspect plus ou moins brillant, adapté au désir de la consommatrice, ne desséchant pas au cours du temps la peau ou les lèvres sur lesquelles elle est appliquée.

**[0011]** La demanderesse a constaté, de façon tout à fait surprenante, que l'utilisation d'un polymère dispersible dans une phase grasse et d'un polymère liposoluble, dans une composition cosmétique, dermatologique, pharmaceutique ou hygiénique pouvait permettre d'obtenir un film brillant, de très bonne tenue, ne transférant pas du tout, résistant à l'eau, tout en étant très agréable à l'application et à porter tout au long de la journée. Le film est notamment souple, flexible, non gras et non collant.

**[0012]** La présente invention a donc pour objet une

composition à application topique, comprenant une phase grasse liquide, caractérisée par le fait qu'elle comprend, de plus, au moins 2 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de polymère dispersible dans ladite phase grasse liquide et un polymère soluble dans cette phase grasse.

[0013] Cette composition est en particulier une composition cosmétique, dermatologique, hygiénique ou pharmaceutique. Elle contient donc des ingrédients compatibles avec la peau, les muqueuses et les fibres kératiniques ou phanères.

[0014] Elle a également pour objet une composition se présentant sous forme d'un produit coulé et comprenant au moins une phase grasse liquide cosmétique, dermatologique, hygiénique ou pharmaceutique et au moins une cire solide à température ambiante, caractérisée par le fait qu'elle comprend, en outre, au moins 2 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de polymère dispersible dans ladite phase grasse liquide et au moins un polymère soluble dans cette phase grasse.

[0015] De façon avantageuse, la composition contient un ingrédient choisi parmi les actifs cosmétiques, dermatologiques, hygiéniques ou pharmaceutiques et les matières colorantes.

[0016] Le ou les polymères dispersibles utilisables dans la présente demande peuvent être de toute nature. On peut ainsi employer un polymère radicalaire, un polycondensat, voire un polymère d'origine naturelle et leurs mélanges. Le polymère peut être choisi par l'homme du métier en fonction de ses propriétés et selon l'application ultérieure souhaitée pour la composition. Ainsi, le polymère peut être filmifiable ou non. Cependant, l'obtention d'un film totalement "sans transfert" est plus spécialement dû à l'utilisation d'un polymère filmifiable.

[0017] La composition de l'invention peut contenir un ou plusieurs polymère soluble dans la phase grasse liquide présentant un poids moléculaire moyen de 500 à 1 000 000 et mieux de 5 000 à 15 000. Ce ou ces polymères liposolubles jouent notamment le rôle de plastifiant du film, augmentant sa tenue dans le temps, propriété indépendante des propriétés de sans transfert, sans toutefois le rendre collant. Ces polymères peuvent être des gélifiants ou non de la phase grasse liquide. Ils permettent d'augmenter la viscosité de la composition ainsi que l'aspect satiné, voire brillant du film. Ainsi, en jouant sur la quantité de ces polymères et sur leur nature, il est possible d'adapter la brillance du film, ce qui est très appréciable pour les formulateurs et les utilisateurs.

[0018] Les polymères liposolubles de la composition de l'invention sont avantageusement utilisées dans une quantité de 0,5 % à 40 % (en matière active) du poids total de la composition et mieux de 2 % à 20 %.

[0019] Ces polymères liposolubles présentent avantageusement une température de ramollissement au plus égale à 30° C.

[0020] A titre d'exemple de polymères liposolubles

utilisables dans l'invention, on peut citer : les polyalkylènes, notamment le polybutène, les poly(méth)acrylates, les alkylcelluloses avec un radical alkyl linéaire ou ramifié, saturé ou non en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub> comme l'éthylcellulose et la propylcellulose, les polymères siliconés compatibles avec la phase grasse ainsi que les copolymères de la vinylpyrrolidone (VP) et leurs mélanges.

[0021] De préférence, on utilise les copolymères de la vinylpyrrolidone et d'alcène en C<sub>2</sub> à C<sub>40</sub> et mieux en C<sub>3</sub> à C<sub>20</sub>. A titre d'exemple de copolymère de VP utilisable dans l'invention, on peut citer le copolymère de VP/acétate vinyle, VP/méthacrylate d'éthyle, la polyvinylpyrrolidone (PVP) butylée, VP/méthacrylate d'éthyle/acide méthacrylique, VP/eicosène, VP/hexadécène, VP/triacontène, VP/styrène, VP/acide acrylique/méthacrylate de lauryle.

[0022] De façon préférentielle, non seulement pour les propriétés de brillance mais aussi de toucher et de consistance du film, on utilise le copolymère PVP/hexadécène ayant un poids moléculaire moyen de 7000 à 7500 ou encore le PVP/eicosène ayant un poids moléculaire moyen de 8000 à 9000.

[0023] L'invention a également pour objet une composition comprenant une phase grasse liquide volatile, cosmétique, dermatologique, hygiénique ou pharmaceutique, au moins 2 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de polymère dispersible dans ladite phase grasse, au moins un polymère soluble dans ladite phase grasse et au moins un ingrédient choisi parmi les actifs cosmétiques, dermatologiques, hygiéniques ou pharmaceutiques et éventuellement les matières colorantes.

[0024] Un autre objet de l'invention est l'utilisation dans ou pour la fabrication d'une composition sous forme de produit coulé et comprenant au moins une phase grasse liquide cosmétique, dermatologique, hygiénique ou pharmaceutique et au moins une cire notamment solide à température ambiante, d'au moins un polymère dispersible dans ladite phase grasse liquide et d'un polymère soluble dans cette phase grasse, pour diminuer, voire supprimer, le transfert du film de composition déposé sur les muqueuses comme les lèvres et/ou sur la peau.

[0025] Un autre objet de l'invention est l'utilisation dans une composition ou pour la fabrication d'une composition cosmétique, dermatologique, pharmaceutique ou hygiénique, d'au moins un polymère filmifiable dispersible dans une phase grasse liquide et d'un polymère soluble dans cette phase grasse, pour diminuer, voire supprimer, le transfert du film de composition déposé sur les muqueuses et/ou la peau d'être humain vers un support mis en contact avec le film.

[0026] Un autre objet de l'invention est l'utilisation dans ou pour la fabrication d'une composition à application topique, comprenant une phase grasse liquide et au moins un ingrédient choisi parmi les actifs cosmétiques, dermatologiques, hygiéniques et pharmaceutiques, les matières colorantes et leurs mélanges, d'au

moins un polymère dispersible dans ladite phase grasse liquide et d'au moins un polymère soluble dans cette phase grasse, pour diminuer, voire supprimer, le transfert du film de composition déposé sur la peau et/ou les muqueuses comme les lèvres.

[0027] L'invention a encore pour objet un procédé de soin cosmétique ou de maquillage des lèvres ou de la peau, consistant à appliquer sur respectivement les lèvres ou la peau une composition cosmétique telle définie précédemment.

[0028] L'invention a encore pour objet un procédé pour limiter, voire supprimer, le transfert d'une composition de maquillage ou de soin de la peau ou des lèvres sur un support différent de la dite peau et desdites lèvres, contenant une phase grasse liquide et au moins un ingrédient choisi parmi les matières colorantes et les actifs cosmétiques, dermatologiques, hygiéniques et pharmaceutiques et leurs mélanges, consistant à introduire dans la phase grasse liquide au moins un polymère dispersible dans ladite phase grasse liquide et d'au moins un polymère soluble dans cette phase grasse.

[0029] De façon avantageuse, le polymère dispersible se présente sous forme de particules dispersées et stabilisées en surface par au moins un stabilisant. Il représente au moins 2 % du poids total de la composition.

[0030] Un avantage de l'utilisation d'une dispersion de particules dans une composition de l'invention est que les particules restent à l'état de particules élémentaires, sans former d'agglomérats, dans la phase grasse, ce qui ne serait pas le cas avec des particules minérales de taille nanométrique. Un autre avantage de la dispersion de polymère est la possibilité d'obtenir des compositions très fluides (de l'ordre de 130 centipoises), même en présence d'un taux élevé de polymère.

[0031] Encore un autre avantage d'une telle dispersion est qu'il est possible de calibrer, à volonté, la taille des particules de polymère, et de moduler leur "polydispersité" en taille lors de la synthèse. Il est ainsi possible d'obtenir des particules de très petite taille, qui sont invisibles à l'oeil nu lorsqu'elles sont dans la composition et lorsqu'elles sont appliquées sur la peau ou les lèvres. Ceci ne serait pas possible avec des pigments sous forme particulaire, leur constitution ne permettant pas de moduler la taille moyenne des particules.

[0032] On a de plus constaté que les compositions selon l'invention, présentent des qualités d'étalement et d'adhésion sur la peau, les semi-muqueuses ou les muqueuses particulièrement intéressantes, ainsi qu'un toucher onctueux et agréable. Ces compositions ont, en outre, l'avantage de se démaquiller facilement notamment avec un lait démaquillant classique. Ceci est tout à fait remarquable puisque les compositions de l'art antérieur à propriétés "sans transfert" élevées sont très difficiles à démaquiller. En général, elles sont vendues avec un produit démaquillant spécifique, ce qui introduit une contrainte supplémentaire pour l'utilisatrice.

[0033] Les compositions selon l'invention comprennent donc avantageusement une dispersion stable de

particules généralement sphériques d'au moins un polymère, dans une phase grasse liquide physiologiquement acceptable. Ces dispersions peuvent notamment se présenter sous forme de nanoparticules de polymères en dispersion stable dans ladite phase grasse. Les nanoparticules sont de préférence d'une taille comprise entre 5 et 600 nm, étant donné qu'au-delà d'environ 600 nm, les dispersions de particules deviennent beaucoup moins stables.

[0034] Encore un avantage de la dispersion de polymère de la composition de l'invention est la possibilité de faire varier la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du polymère ou du système polymérique (polymère plus additif du type plastifiant), et de passer ainsi d'un polymère mou à un polymère plus ou moins dur, permettant de régler les propriétés mécaniques de la composition en fonction de l'application envisagée.

[0035] Il est possible d'utiliser des polymères dispersibles filmifiants, de préférence ayant une ( $T_g$ ) basse, inférieure ou égale à la température de la peau. On obtient ainsi une dispersion qui peut filmifier lorsqu'elle est appliquée sur un support, ce qui n'est pas le cas lorsque l'on utilise des dispersions de pigments minéraux selon l'art antérieur.

[0036] Les polymères dispersibles utilisables dans la composition de l'invention ont de préférence un poids moléculaire de l'ordre de 2000 à 10 000 000 et une ( $T_g$ ) de -100°C à 300°C.

[0037] Lorsque le polymère dispersible présente une température de transition vitreuse trop élevée pour l'application souhaitée, on peut lui associer un plastifiant complémentaire, différent des polymères liposolubles de manière à abaisser cette température du mélange utilisé. Le plastifiant complémentaire peut être choisi parmi les plastifiants usuellement utilisés dans le domaine d'application et notamment parmi les composés susceptibles d'être des solvants du polymère.

[0038] Parmi les polymères dispersibles filmifiants, on peut citer des homopolymères ou des copolymères radicalaires, acryliques ou vinyliques, de préférence ayant une  $T_g$  inférieure ou égale à 40°C et notamment les acrylates de méthyle éventuellement copolymérisés avec l'acide acrylique.

[0039] Parmi les polymères dispersibles non filmifiants, on peut citer des homopolymères ou copolymères radicalaires, vinyliques ou acryliques, éventuellement réticulés, ayant de préférence une  $T_g$  supérieure ou égale à 40°C, tels que le polyméthacrylate de méthyle, le polystyrène ou le polyacrylate de tertiobutyle.

[0040] De façon non limitative, les polymères de l'invention peuvent être choisis parmi les polymères ou copolymères suivants : polyuréthanes ; polyuréthanes-acryliques, polyurées, polyurée-polyuréthanes, polyester-polyuréthanes, polyéther-polyuréthanes, polyesters, polyesters amides, polyesters à chaîne grasse, alkydes ; polymères ou copolymères acryliques et/ou vinyliques ; copolymères acryliques-silicone ; polyacrylamides ; polymères silicônés, polymères fluo-

rés-et leurs mélanges.

[0041] Le phase grasse liquide dans laquelle est dispersé le polymère, peut être constituée de toute huile cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable, et plus généralement physiologiquement acceptable, notamment choisie parmi les huiles d'origine minérale, animale, végétale ou synthétique, carbonées, hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées, seules ou en mélange, dans la mesure où elles forment un mélange homogène et stable et où elles sont compatibles avec l'utilisation envisagée.

[0042] Par "phase grasse liquide", on entend tout milieu non aqueux liquide à température ambiante. Par "phase grasse volatile", on entend tout milieu non aqueux susceptible de s'évaporer de la peau ou des lèvres, à température ambiante, en moins d'une heure.

[0043] On peut ainsi citer les huiles hydrocarbonées telles que l'huile de paraffine ou de vaseline, l'huile de vison, de tortue, de soja, le perhydrosqualène, l'huile d'amande douce, de calophyllum, de palme, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, de parléam, d'arara, de colza, de tounesol, de coton, d'abricot, de ricin, d'avocat, de jojoba, d'olive ou de germes de céréales; des esters d'acide lanolique, d'acide oléique, d'acide laurique, d'acide stéarique; les esters gras, tels que le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le stéarate de butyle, le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, l'isononate d'isononyl, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, le laurate de 2-hexyl-décyle, le palmitate de 2-octyl-décyle, le myristate ou le lactate de 2-octyl-dodécyle, le succinate de 2-diéthyl-hexyle, le malate de diisostéaryle, le trisostéarate de glycérine ou de diglycérine; les acides gras supérieurs tels que l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide béhénique, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique ou l'acide isostéarique; les alcools gras supérieurs tels que le céthanol, l'alcool stéarylique ou l'alcool oléique, l'alcool linoléique ou linolénique, l'alcool isostéarique ou l'octyl dodécanol; les huiles siliconées telles que les polydiméthylsiloxane (PDMS), éventuellement phénylées telles que les phényltriméthicones, ou éventuellement substitués par des groupements aliphatiques et/ou aromatiques, éventuellement fluorés, ou par des groupements fonctionnels tels que des groupements hydroxyle, thiol et/ou amine; les polysiloxanes modifiés par des acides gras, des alcools gras ou des polyoxyalkylènes, les silicones fluorées, les huiles perfluorées.

[0044] Avantagusement, on peut utiliser une ou plusieurs huiles volatiles à température ambiante. Ces huiles volatiles sont favorables à l'obtention d'un film à propriétés "sans transfert" total. Après évaporation de ces huiles, on obtient un dépôt filmogène souple, non collant sur la peau ou les muqueuses, suivant respectivement le mouvements de la peau ou des lèvres, sur lesquelles la composition est appliquée. Ces huiles volatiles facilitent, en outre, l'application de la composition sur la peau, les muqueuses, les phanères.

[0045] Ces huiles peuvent être des huiles hydrocar-

bonées, des huiles silicones comportant éventuellement des groupements alkyle ou alkoxy en bout de chaîne siliconée ou pendante.

[0046] Comme huile de silicone volatile utilisable dans l'invention, on peut citer les silicones linéaires ou cycliques ayant de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone ainsi que les isoparaffines en  $C_8-C_{16}$ . Ces huiles volatiles représentent notamment de 30 à 97,5 % du poids total de la composition, et mieux de 30 à 75 %.

[0047] Comme huile volatile utilisable dans l'invention, on peut citer notamment l'octaméthylcyclotérasiloxane, le décaméthylcyclopentasiloxane, l'hexadécaméthylcyclohexasiloxane, l'heptaméthylhexyltrisiloxane, l'heptaméthyl-octyltrisiloxane ou les isoparaffines en  $C_8-C_{16}$  telles que les 'ISOPARS', les PERMETYLS et notamment l'isododécane.

[0048] Dans un mode particulier de réalisation de l'invention, on choisit le phase grasse liquide dans le groupe comprenant:

- les composés liquides non aqueux ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de HANSEN inférieur à  $17 \text{ (MPa)}^{1/2}$ ,
- ou les monoalcools ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de HANSEN inférieur ou égal à  $20 \text{ (MPa)}^{1/2}$ ,
- ou leurs mélanges.

[0049] Le paramètre de solubilité global  $\delta$  global selon l'espace de solubilité de HANSEN est défini dans l'article "Solubility parameter values" de Eric A. Gruke de l'ouvrage "Polymer Handbook" 3<sup>ème</sup> édition, Chapitre VII, pages 519-559 par la relation:

$$\delta = (d_D^2 + d_P^2 + d_H^2)^{1/2}$$

dans laquelle

- $d_D$  caractérise les forces de dispersion de LONDON issues de la formation de dipôles induits lors des chocs moléculaires,
- $d_P$  caractérise les forces d'interactions de DEBYE entre dipôles permanents,
- $d_H$  caractérise les forces d'interactions spécifiques (type liaisons hydrogène, acide/base, donneur/accepteur, etc.). La définition des solvants dans l'espace de solubilité tridimensionnel selon HANSEN est décrite dans l'article de C. M. HANSEN: "The three dimensional solubility parameters" J. Paint Technol. 39, 105 (1967).

[0050] Parmi les phases grasses liquides ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de HANSEN inférieur ou égal à  $17 \text{ (MPa)}^{1/2}$ , on peut citer des huiles végétales formées par des esters d'aci-

des gras et de polyols, en particulier les triglycérides, telles que l'huile de tournesol, de sésame ou de colza, ou les esters dérivés d'acides ou d'alcools à longue chaîne (c'est à dire ayant de 6 à 20 atomes de carbone), notamment les esters de formule  $\text{RCOOR}'$  dans laquelle R représente le reste d'un acide gras supérieur comportant de 7 à 19 atomes de carbone et R' représente une chaîne hydrocarbonée comportant de 3 à 20 atomes de carbone, tels que les palmitates, les adipates et les benzoates, notamment l'adipate de diisopropyle. On peut également citer les hydrocarbures et notamment des huiles de paraffine, de vaseline, ou le polyisobutylène hydrogéné, l'isododécane, ou encore les "ISOPARS", isoparaffines volatiles. On peut encore citer les huiles de silicone telles que les polydiméthylsiloxanes et les polyméthylphénylsiloxanes, éventuellement substitués par des groupements aliphatiques et/ou aromatiques, éventuellement fluorés, ou par des groupements fonctionnels tels que des groupements hydroxyle, thiol et/ou amine, et les huiles siliconées volatiles, notamment cycliques. On peut également citer les solvants, seuls ou en mélange, choisis parmi (i) les esters linéaires, ramifiés ou cycliques, ayant plus de 6 atomes de carbone, (ii) les éthers ayant plus de 6 atomes de carbone, (iii) les cétones ayant plus de 6 atomes de carbone. Par monoalcools ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de HANSEN inférieur ou égal à 20  $(\text{MPa})^{1/2}$ , on entend les alcools gras aliphatiques ayant au moins 6 atomes de carbone, la chaîne hydrocarbonée ne comportant pas de groupement de substitution. Comme monoalcools selon l'invention, on peut citer l'alcool oléique, le décanol, le dodécanol, l'octadécanol et l'alcool linoléique.

**[0051]** Le choix du milieu non aqueux est effectué par l'homme du métier en fonction de la nature des monomères constituant le polymère dispersible et/ou de la nature du stabilisant, comme indiqué ci-après.

**[0052]** De plus, la phase grasse liquide dans laquelle est dispersé le polymère peut représenter de 30 % à 97,5 % du poids total de la composition et de préférence de 30 à 75 %.

**[0053]** La dispersion de polymère peut être fabriquée comme décrit dans le document EP-A-749747. La polymérisation peut être effectuée en dispersion, c'est-à-dire par précipitation du polymère en cours de formation, avec protection des particules formées avec un stabilisant.

**[0054]** On prépare donc un mélange comprenant les monomères initiaux ainsi qu'un amorceur radicalaire. Ce mélange est dissous dans un solvant appelé, dans la suite de la présente description, "solvant de synthèse". Lorsque la phase grasse est une huile non volatile, on peut effectuer la polymérisation dans un solvant organique apolaire (solvant de synthèse) puis ajouter l'huile non volatile (qui doit être miscible avec ledit solvant de synthèse) et distiller sélectivement le solvant de synthèse.

**[0055]** On choisit donc un solvant de synthèse tel que

les monomères initiaux, et l'amorceur radicalaire, y sont solubles, et les particules de polymère obtenu y sont insolubles afin qu'elles y précipitent lors de leur formation. En particulier, on peut choisir le solvant de synthèse parmi les alcanes tels que l'heptane, l'isododécane ou le cyclohexane.

**[0056]** Lorsque la phase grasse choisie est une huile volatile, on peut directement effectuer la polymérisation dans ladite huile qui joue donc également le rôle de solvant de synthèse. Les monomères doivent également y être solubles, ainsi que l'amorceur radicalaire, et le polymère obtenu doit y être insoluble.

**[0057]** Les monomères sont de préférence présents dans le solvant de synthèse, avant polymérisation, à raison de 5-20% en poids du mélange réactionnel. La totalité des monomères peut être présente dans le solvant avant le début de la réaction, ou une partie des monomères peut être ajoutée au furet à mesure de l'évolution de la réaction de polymérisation.

**[0058]** L'amorceur radicalaire peut être notamment l'azo-bis-isobutyronitrile ou le tertiobutylperoxy-2-éthyl hexanoate.

**[0059]** Les particules de polymère dispersible sont stabilisées en surface, au fur et à mesure de la polymérisation, grâce à un stabilisant qui peut être un polymère séquencé, un polymère greffé, et/ou un polymère statistique, seul ou en mélange. La stabilisation peut être effectuée par tout moyen connu, et en particulier par ajout direct du polymère séquencé, polymère greffé et/ou polymère statistique, lors de la polymérisation.

**[0060]** Le stabilisant est de préférence également présent dans le mélange avant polymérisation. Toutefois, il est également possible de l'ajouter en continu, notamment lorsqu'on ajoute également les monomères en continu.

**[0061]** On peut utiliser 2-30% en poids de stabilisant par rapport au mélange initial de monomères, et de préférence 5-20% en poids.

**[0062]** Lorsqu'on utilise un polymère greffé et/ou séquencé en tant que stabilisant, on choisit le solvant de synthèse de telle manière qu'au moins une partie des greffons ou séquences dudit polymère-stabilisant soit soluble dans ledit solvant, l'autre partie des greffons ou séquences n'y étant pas soluble. Le polymère-stabilisant utilisé lors de la polymérisation doit être soluble, ou dispersible, dans le solvant de synthèse. De plus, on choisit de préférence un stabilisant dont les séquences ou greffons insolubles présentent une certaine affinité pour le polymère formé lors de la polymérisation.

**[0063]** Parmi les polymères greffés, on peut citer les polymères siliconés greffés avec une chaîne hydrocarbonée; les polymères hydrocarbonés greffés avec une chaîne siliconée; les copolymères greffés ayant par exemple un squelette insoluble de type polyacrylique avec des greffons solubles de type acide polyhydroxystéarique; les copolymères à base d'acrylates ou de méthacrylates d'alcools en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , et d'acrylates ou de méthacrylates d'alcools en  $\text{C}_8\text{-C}_{30}$ , comme le co-



polymère méthacrylate de stéaryle / méthacrylate de méthyle.

**[0064]** Comme copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc de type polyorganosiloxane et au moins un bloc d'un polymère radicalaire; on peut citer les copolymères greffés de type acrylique/silicone qui peuvent être employés notamment lorsque le milieu non aqueux est siliconé.

**[0065]** Comme copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc de type polyorganosiloxane et au moins d'un polyéther, on peut utiliser les copolyol diméthicones tels que ceux vendus sous la dénomination "DOW CORNING 3225C" par la société DOW CORNING, les lauryl méthicones tels que ceux vendus sous la dénomination "DOW CORNING Q2-5200" par la société "DOW CORNING".

**[0066]** Comme copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc résultant de la polymérisation de diène, hydrogéné ou non hydrogéné, et au moins un bloc d'un polymère vinylique, on peut citer les copolymères séquencés, notamment de type "di-bloc" ou "tribloc" du type polystyrène/polyisoprène, polystyrène/polybutadiène tels que ceux vendus sous le nom de "LUVITOL HSB" par BASF, du type polystyrène/copoly(éthylène-propylène) tels que ceux vendus sous le nom de "KRATON" par Shell Chemical Co ou encore du type polystyrène/copoly(éthylène-butylène).

**[0067]** Comme copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc résultant de la polymérisation de diène, hydrogéné ou non hydrogéné, et au moins un bloc d'un polymère acrylique, on peut citer les copolymères bi- ou triséquencés poly(méthylacrylate de méthyle)/polyisobutylène ou les copolymères greffés à squelette poly(méthylacrylate de méthyle) et à greffons polyisobutylène.

**[0068]** Comme copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc résultant de la polymérisation de diène, hydrogéné ou non hydrogéné, et au moins un bloc d'un polyéther, on peut citer les copolymères bi- ou triséquencés polyoxyéthylène/polybutadiène ou polyoxyéthylène/polyisobutylène.

**[0069]** Lorsqu'on utilise un polymère statistique en tant que stabilisant, on le choisit de manière à ce qu'il possède une quantité suffisante de groupements le rendant soluble dans le solvant de synthèse envisagé.

**[0070]** On peut ainsi employer des copolymères d'acrylates ou de méthacrylates d'alcools en  $C_1$ - $C_4$ , et d'acrylates ou de méthacrylates d'alcools en  $C_8$ - $C_{30}$ . On peut en particulier citer le copolymère méthacrylate de stéaryle/méthacrylate de méthyle.

**[0071]** De préférence, on choisit en tant que stabilisant, un polymère apportant une couverture des particules la plus complète possible, plusieurs chaînes de polymères-stabilisants venant alors s'adsorber sur une particule de polymère obtenu par polymérisation.

**[0072]** Dans ce cas, on préfère alors utiliser comme stabilisant, soit un polymère greffé, soit un polymère séquence, de manière à avoir une meilleure activité inter-

faciale. En effet, les séquences ou greffons insolubles dans le solvant de synthèse apportent une couverture plus volumineuse à la surface des particules.

**[0073]** D'autre part, lorsque la phase grasse liquide comprend au moins une huile de silicone, l'agent stabilisant est de préférence choisi dans le groupe constitué par les copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc de type polyorganosiloxane et au moins un bloc d'un polymère radicalaire ou d'un polyéther ou d'un polyester.

**[0074]** Lorsque la phase grasse liquide ne comprend pas d'huile de silicone, l'agent stabilisant est de préférence choisi dans le groupe constitué par :

- (a) les copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc de type polyorganosiloxane et au moins un bloc d'un polymère radicalaire ou d'un polyéther ou d'un polyester,
- (b) les copolymères d'acrylates ou de méthacrylates d'alcools en  $C_1$ - $C_4$ , et d'acrylates ou de méthacrylates d'alcools en  $C_8$ - $C_{30}$ ,
- (c) les copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc résultant de la polymérisation de diène, hydrogéné ou non hydrogéné,

et au moins un bloc d'un polymère vinylique ou acrylique ou d'un polyéther ou d'un polyester, ou leurs mélanges.

**[0075]** Les dispersions obtenues peuvent alors être utilisées dans une composition notamment cosmétique, dermatologique, pharmaceutique et/ou hygiénique, telle qu'une composition de soin ou de maquillage de la peau ou des lèvres, ou encore une composition capillaire ou une composition solaire ou de coloration de la peau.

**[0076]** Suivant l'application, on pourra choisir d'utiliser des dispersions de polymères filmifiants ou non filmifiants, dans des huiles volatiles ou non volatiles.

**[0077]** La composition peut comprendre comme matière colorante un ou plusieurs composés pulvérulents et/ou un ou plusieurs colorants liposolubles; par exemple à raison de 0,01 à 70% du poids total de la composition. Les composés pulvérulents peuvent être choisis parmi les pigments et/ou les nacrés et/ou les charges habituellement utilisés dans les compositions cosmétiques ou dermatologiques. Avantagusement, les composés pulvérulents représentent de 0,1 à 40 % du poids total de la composition et mieux de 1 à 30 %. Plus la quantité de composés pulvérulents diminue, plus les qualités de sans transfert et de confort augmentent. Le fait que les propriétés de sans transfert augmentent au fur et à mesure que la quantité de composés pulvérulents diminue est tout à fait surprenant. En effet, jusqu'à ce jour les propriétés de sans transfert des compositions de l'art antérieur augmentaient avec la quantité de composés pulvérulents. Inversement, leurs inconforts et leur sécheresse sur la peau ou muqueuses augmentaient.

**[0078]** Par ailleurs, la propriété de sans transfert augmente avec la quantité de polymère dispersible dans la

phase grasse liquide. En pratique, le polymère peut représenter en matière active jusqu'à 60 % (en matière active ou sèche) du poids total de la composition. En utilisant au-dessus de 12 % en poids par rapport au poids total de la composition, de matière active de polymère dans la composition et jusqu'à 60 %, on obtient un film sans transfert total. Entre 2 % et 12 % l'effet sans transfert est notable sans toutefois être total. On peut donc adapter les propriétés sans transfert à volonté, ce qui n'était pas possible avec les compositions sans transfert de l'art antérieur, sans nuire au confort du film déposé.

**[0079]** De façon préférentielle, le rapport en poids de pigments(s)/polymère est  $< 1$  et même  $\leq 0,9$ . De préférence, ce rapport est  $\leq 0,5$ . Ce rapport peut descendre jusqu'à 0,015. Au-dessus de 0,5, le film transfère légèrement et au-dessus de 1 le film transfère de façon importante.

**[0080]** La composition de l'invention peut comprendre avantageusement au moins 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de phase grasse. En dessous de 30 %, on obtient une texture granuleuse et pulvérulente. Ceci est peu souhaitable lorsque l'on cherche à obtenir un aspect crémeux, gélifié ou en stick, homogène non granuleux.

**[0081]** Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium.

**[0082]** Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth.

**[0083]** Les charges peuvent être minérales ou organiques, lamellaires ou sphériques. On peut citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de Nylon (Orgasol de chez Atochem), de poly- $\beta$ -alanine et de polyéthylène, le Téflon, la lauroyl-lysine, l'amidon, le nitrure de bore, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène, les microsphères creuses telles que l'Expancel (Nobel Industrie), le polytrap (Dow Corning) et les microbilles de résine de silicone (Tospearls de Toshiba, par exemple), le carbonate de calcium précipité, le carbonate et l'hydro-carbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères de silice creuses (SILICA BEADS de MA-PRECO), les microcapsules de verre ou de céramique, les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone,

de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, par exemple le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium.

**[0084]** Les colorants liposolubles sont par exemple le rouge Soudan, le DC Red 17, le DC Green 6, le  $\beta$ -carotène, l'huile de soja, le brun Soudan, le DC Yellow, 11, le DC Violet 2, le DC orange 5, le jaune quinoléine. Ils peuvent représenter de 0,01 à 20 % du poids de la composition et mieux de 0,1 à 6 %.

**[0085]** Le polymère de la composition de l'invention permet la formation d'un film sur la peau, les lèvres et/ou les muqueuses, formant un réseau piégeant les matières colorantes et/ou les actifs. Selon la quantité relative de matières colorantes, utilisée par rapport à la quantité de polymère stabilisé, utilisée, il est possible d'obtenir un film plus ou moins brillant et plus ou moins sans transfert.

**[0086]** Comme actifs cosmétiques, dermatologiques, hygiéniques ou pharmaceutiques, utilisables dans la composition de l'invention, on peut citer les hydratants, vitamines, acides gras essentiels, sphingolipides, filtres solaires. Ces actifs sont utilisés en quantité habituelle pour l'homme et notamment à des concentrations de 0,001 à 20 % du poids total de la composition.

**[0087]** La composition selon l'invention peut, de plus, comprendre, selon le type d'application envisagée, les constituants classiquement utilisés dans les domaines considérés, qui sont présents en une quantité appropriée à la forme galénique souhaitée.

**[0088]** En particulier, elle peut comprendre, outre, la phase grasse liquide dans laquelle le polymère est stabilisé des phases grasses additionnelles qui peuvent être choisies parmi les cires, les huiles, les gommes et/ou les corps gras pâteux, d'origine végétale, animale, minérale ou de synthèse, voire siliconé, et leurs mélanges.

**[0089]** Parmi les cires solides à température ambiante, susceptibles d'être présentes dans la composition selon l'invention, on peut citer les cires hydrocarbonées telles que la cire d'abeilles, la cire de Carnauba, de Candellila, d'Ouricoury, du Japon, les cires de fibres de liège ou de canne à sucre, les cires de paraffine, de lignite, les cires microcristallines, la cire de lanoline, la cire de Montan, les ozokérites, les cires de polyéthylène, les cires obtenues par synthèse de Fischer-Tropsch, les huiles hydrogénées, les esters gras et les glycérides concrets à 25°C. On peut également utiliser des cires de silicone, parmi lesquelles on peut citer les alkyl, alcoxy et/ou esters de polyméthylsiloxane. Les cires peuvent se présenter sous forme de dispersions stables de particules colloïdales de cire telles qu'elles peuvent être préparées selon des méthodes connues, telles que celles de "Microemulsions Theory and Practice", L. M. Prince Ed., Academic Press (1977), pages 21-32. Comme cire liquide à température ambiante, on peut citer l'huile de Jojoba.

**[0090]** Les cires peuvent être présentes à raison de 0-50% en poids de la composition et mieux de 10 à 30

%.

[0091] La composition peut comprendre, en outre, tout additif usuellement utilisé dans de telles compositions, tel que des épaississants, des antioxydants, des parfums, des conservateurs, des tensioactifs. Bien entendu l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires, et/ou leur quantité, de manière telles que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

[0092] Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, les compositions selon l'invention peuvent être préparées de manière usuelle par l'homme du métier. Elles peuvent se présenter sous forme d'un produit coulé et par exemple sous la forme d'un stick ou bâton, ou sous la forme de coupelle utilisable par contact direct ou à l'éponge. En particulier, elles trouvent une application en tant que fond de teint coulé; fard à joues ou à paupières coulé; rouge à lèvres, base ou baume de soin pour les lèvres, produit anti-cernes. Elles peuvent aussi se présenter sous forme d'une pâte souple, de viscosité dynamique à 25°C de l'ordre de 1 à 40 Pa.s ou encore de gel, de crème plus ou moins fluide. Elles peuvent alors constituées des fonds de teint ou des rouges à lèvres, des produits solaires ou de coloration de la peau.

[0093] Les compositions de l'invention sont avantageusement anhydres, et peuvent contenir moins de 5 % d'eau par rapport au poids total de la composition. Elles peuvent alors se présenter notamment sous forme de gel huileux, de liquide huileux ou huile, de pâte ou de stick ou encore sous forme de dispersion vésiculaire contenant des lipides ioniques et/ou non ioniques. Ces formes galéniques sont préparées selon les méthodes usuelles des domaines considérés.

[0094] Ces compositions à application topique peuvent constituer notamment une composition cosmétique, dermatologique, hygiénique ou pharmaceutique de protection, de traitement ou de soin pour le visage, pour le cou, pour les mains ou pour le corps (par exemple crème de soin anhydre, huile solaire, gel corporel), une composition de maquillage (par exemple gel de maquillage) ou une composition de bronzage artificiel.

[0095] L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants.

#### Exemple 1 de dispersion de polymère

[0096] On prépare une dispersion de copolymère non réticulé d'acrylate de méthyle et d'acide acrylique dans un rapport 85/15, dans de l'isododécane, selon la méthode de l'exemple 1 du document EP-A-749 746, en remplaçant l'heptane par de l'isododécane. On obtient ainsi une dispersion de particules de poly(acrylate de méthyle/acide acrylique) stabilisées en surface dans de l'isododécane par un copolymère dibloc séquencé polystyrène/copoly(éthylène-propylène) vendu sous le nom de KRATON G1701 (Shell), ayant un taux de ma-

tière sèche de 22,6% en poids et une taille moyenne des particules de 175 nm (polydispersité : 0,05) et une Tg de 20°C. Ce copolymère est filmifiable.

#### Exemple 2 de rouge à lèvres

[0097] On prépare un rouge à lèvres sous forme fluide ayant la composition suivante :

dispersion selon l'exemple 1	90,7 g
huile de parléam	2,1 g
octyldodécanol	0,9 g
PVP/eicosène	1,2 g
phényltriméthicone	2,1 g
pigments	3,0 g

[0098] Les pigments renferme un mélange de DC Red 27, DC Red 7, DC Red 36, d'oxyde de fer noir et d'oxyde de fer brun.

[0099] La composition est préparée par simple mélange à température ambiante des différents constituants, après broyage des pigments dans les huiles. On obtient un rouge à lèvres facile à appliquer, et qui permet l'obtention d'un film confortable, souple et non collant. Ce film est, en outre, brillant et "sans transfert" total. Il résiste parfaitement bien à l'eau et se démaquille avec une huile démaquillante classique.

[0100] Un test sensoriel a été effectué avec ce rouge à lèvres sur plusieurs personnes. Le test de sans transfert a été réalisé dans les conditions suivantes : application du produit sur les lèvres, séchage à l'air libre pendant 2 minutes puis application des lèvres sur un papier filtre. Ce test est répété dans les mêmes conditions avec un temps de séchage de 10 minutes. Le sans transfert est jugé comme ayant une efficacité de 98 %.

[0101] De plus les personnes du test de sans transfert ont jugé le produit facile à étaler, conférant un maquillage homogène et adhérent, très couvrant et de couleur prononcée. Le contour des lèvres est net. La texture du produit est jugé fluide et agréable à l'application. Le démaquillage s'est effectué avec un démaquillant classique (Bifacil de Chez Lancôme) sans laisser de traces.

#### Exemple 3 de rouge à lèvres

[0102] On prépare un rouge à lèvres sous forme de stick ayant la composition suivante :

dispersion de polymère (*)	48,3 g
huile de parléam	7,0 g
octyldodécanol	3,0 g
PVP/eicosène	4,0 g
DC Red 27	2,2 g
phényltriméthicone	7,0 g
DC Red 7	4,2 g
DC Red 36	1,12 g
oxyde de fer noir	0,08 g
oxyde de fer brun	2,4 g

cire de polyéthylène (Poly wax 500) 20,7 g

[0103] Le polymère est préparé selon l'exemple avec 95 % d'acrylate de méthyle et 5 % d'acide acrylique.

[0104] La composition est préparée comme suit : broyage des pigments dans les huiles chauffées légèrement ; ajout de la cire de polyéthylène à 100 °C ; léger refroidissement puis ajout de la dispersion de polymère et enfin coulage dans un moule approprié pour former un stick de rouge à lèvres.

[0105] Un test sensoriel a été effectué avec ce rouge à lèvres sur plusieurs personnes en comparaison d'un rouge à lèvres de l'état de la technique (Colour Endure de L'oréal). Le test de sans transfert a été réalisé dans les conditions suivantes : application du produit sur les lèvres, séchage à l'air libre pendant 2 minutes puis application des lèvres sur un papier filtré. Ce test est répété dans les mêmes conditions avec un temps de séchage de 10 minutes.

[0106] L'application des 2 produits est aussi facile. Le geste de maquillage est plus précis avec le stick de l'invention car le produit est plus rigide. Le maquillage est jugé homogène pour les 2 produits, plus vivant et plus brillant avec le stick de l'invention. Il est non collant pour les 2 produits, de sensation légère et ne procure pas de tiraillement. Le transfert est plus discret avec le stick de l'invention, sachant que le produit de l'art antérieur avait déjà de très bonnes propriétés de sans transfert. Le démaquillage est facile pour les 2 produits et ne laisse pas de trace sur les lèvres.

#### Exemple 4 de rouge à lèvres

[0107] On prépare un rouge à lèvres sous forme fluide ayant la composition suivante :

dispersion selon l'exemple 1	92,50 g
huile de parléam	1,35 g
PVP/hexadécène	3,15 g
pigments	3,0 g

[0108] Les pigments renferme un mélange de DC Red 27, DC Red 7, DC Red 36, d'oxyde de fer noir et d'oxyde de fer brun.

[0109] Ce rouge à lèvres a été préparé selon la mise en oeuvre de l'exemple 2. Il s'applique facilement. Le maquillage est satiné, résistant à l'eau et présente de très bonnes propriétés de sans transfert.

#### Tests de brillance et de dureté

[0110] On a préparé une composition de comparaison C1 contenant 3 % de pigments et le complément à 100 % de dispersion de polymère selon l'exemple 1. Par ailleurs, on a préparé une composition selon l'invention C2 contenant 3 % de pigments, 4,5 % de PVP/hexadécène et le complément à 100 % de dispersion de polymère selon l'exemple 1. On a déposé un film de ces

compositions sur verre et sur carte de contraste puis on a mesuré une dureté respectivement de 57 et 22 et une brillance respectivement 12,8 et 20,7. Plus la valeur de dureté et de brillance sont élevées plus le film est dur et brillant. On constate bien que les polymères lisposubles augmentent bien la brillance et la dureté du film.

[0111] Pour qu'un film de rouge à lèvres soit correct, la dureté doit être inférieure à 110 et mieux inférieure à 50. Par ailleurs, un film brillant est un film dont la brillance est supérieure à 60. Un film de brillance supérieure à 30 est satiné.

[0112] La dureté des films a été mesurée à l'aide d'un pendule de Persoz se balançant sur un film obtenu après séchage durant 24 h. à 30°C et 50 % d'humidité relative, ayant une épaisseur de 300 µm (Méthode selon la norme NF-T-30-016). La brillance est mesurée à l'aide d'un brillancemètre portable Byk Gardner.

[0113] Avec une composition C3 selon l'invention contenant 3 % de pigments, 10 % de PVP/hexadécène et le complément avec une dispersion de polymère selon l'exemple 1, on a obtenu une dureté de 29,2 et une brillance 77,9.

[0114] Avec une composition C4 selon l'invention contenant 3 % de pigments, 10 % de PVP/hexadécène et le complément à 100 de dispersion de polymère selon l'exemple 1, on a obtenu une dureté de 28,2 et une brillance 83,5.

[0115] Avec une composition C5 selon l'invention contenant 10 % de PVP/hexadécène et le complément à 100 de dispersion de polymère selon l'exemple 1, on a obtenu une dureté de 35,8 et une brillance 80,2.

[0116] Avec une composition C6 selon l'invention contenant 5 % de PVP/hexadécène et le complément à 100 de dispersion de polymère selon l'exemple 1, on a obtenu une dureté de 25,9 et une brillance 66,6.

#### Revendications

- Composition à application topique, comprenant une phase grasse liquide et au moins une matière colorante, caractérisée par le fait qu'elle comprend, de plus, au moins 2 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de polymère dispersible dans ladite phase grasse liquide et un polymère soluble dans cette phase grasse.
- Composition se présentant sous forme d'un produit coulé et comprenant au moins une phase grasse liquide cosmétique, dermatologique, hygiénique ou pharmaceutique et au moins une cire solide, caractérisée par le fait qu'elle comprend, en outre, au moins 2 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de polymère dispersible dans ladite phase grasse liquide et au moins un polymère soluble dans cette phase grasse.
- Composition selon la revendication 1 ou 2, caracté-

térisée en ce que le polymère est filmifiable.

4. Composition comprenant une phase grasse liquide volatile, cosmétique, dermatologique, hygiénique ou pharmaceutique, au moins 2 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de polymère filmifiable dispersible dans ladite phase grasse, au moins un polymère soluble dans ladite phase grasse et au moins un actif choisi parmi les actifs cosmétiques, dermatologiques, hygiéniques ou pharmaceutiques. 5 10
5. Composition selon l'une des revendications 2 à 4, comprenant, en outre, au moins une matière colorante. 15
6. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le polymère se présente sous forme de particules dispersées et stabilisées en surface par au moins un stabilisant. 20
7. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le polymère dispersible est choisi parmi les polymères radicalaires, les polycondensats, les polymères d'origine naturelle et leurs mélanges. 25
8. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le polymère dispersible est choisi parmi les polyuréthanes, polyuréthanes-acryliques, polyurées, polyurée/polyuréthanes, polyester-polyuréthanes, polyéther-polyuréthanes, polyesters, polyesters amides, polyesters à chaîne grasse, alkydes; polymères ou copolymères acryliques et/ou vinyliques; copolymères acryliques-silicone; polyacrylamides; polymères siliconés, polymères fluorés et leurs mélanges. 30 35
9. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la phase grasse liquide est constitué d'huiles d'origine minérale, animale, végétale ou synthétique, carbonées, hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées, seules ou en mélange. 40
10. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la phase grasse liquide est choisie parmi l'huile de paraffine ou de vaseline, l'huile de vison, de tortue, de soja, le perhydrosqualène, l'huile d'amande douce, de calophyllum, de palme, de parléam, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, de colza, de tournesol, de coton, d'abricot, de ricin, d'avocat, de jojoba, d'olive ou de germes de céréales; des esters d'acide lanolique, d'acide oléique, d'acide laurique, d'acide stéarique; les esters gras tels que le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le stéarate de butyle, le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, l'isononate d'isononyl, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, le laurate de 2-hexyl-décyle, le palmitate de 2-octyl-décyle, le myristate ou le lactate de 2-octyl-dodécyle, le succinate de 2-diéthyl-hexyle, le malate de diisostéaryle, le triisostéarate de glycérine ou de diglycérine; les acides gras supérieurs tels que l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide béhénique, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique ou l'acide isostéarique; les alcools gras supérieurs tels que le céтанол, l'alcool stéarylique ou l'alcool oléique, l'alcool linoléique ou linolénique, l'alcool isostéarique ou l'octyl dodécanol; les huiles siliconées telles que les polydiméthylsiloxanes éventuellement phénylés tels que les phényltriméthicones ou éventuellement substitués par des groupements aliphatiques et/ou aromatiques, ou par des groupements fonctionnels tels que des groupements hydroxyle, thiol et/ou amine; les polysiloxanes modifiés par des acides gras, des alcools gras ou des polyoxyalkylènes, les silicones fluorées, les huiles perfluorées; les huiles volatiles telles que l'octaméthylcyclotétrasiloxane, le décaméthylcyclopentasiloxane, l'hexadécaméthylcyclohexasiloxane, l'heptaméthylhexyltrisiloxane, l'heptaméthyl-octyltrisiloxane ou les isoparaffines en C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>, et notamment l'isododécane. 45 50 55
11. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la phase grasse liquide est choisie dans le groupe comprenant :
  - les composés liquides non aqueux ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de HANSEN inférieur à 17 (MPa)<sup>1/2</sup>,
  - ou les monoalcools ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de HANSEN inférieur ou égal à 20 (MPa)<sup>1/2</sup>,
  - ou leurs mélanges.
12. Composition selon l'une des revendications 1 à 3 et 5 à 11, caractérisée en ce que la phase grasse contient au moins une huile volatile à température ambiante.
13. Composition selon l'une des revendications 7 à 14, dans laquelle le stabilisant est choisi parmi les polymères séquencés, les polymères greffés, les polymères statistiques et leurs mélanges.
14. Composition selon la revendication 13, dans laquelle le stabilisant est choisi parmi les polymères siliconés greffés avec une chaîne hydrocarbonée; les polymères hydrocarbonés greffés avec une chaîne siliconée; les copolymères greffés ayant une squellette insoluble de type polyacrylique avec des greffons solubles de type acide polyhydroxystéarique; les copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc de type polyorganosiloxa-

- ne et au moins un bloc d'un polymère radicalaire ; les copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc de type polyorganosiloxane et au moins d'un polyéther ; les copolymères d'acrylates ou de méthacrylates d'alcools en  $C_1-C_4$ , ou d'acrylates ou de méthacrylates d'alcools en  $C_8-C_{30}$  ; les copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc résultant de la polymérisation de diènes et au moins un bloc d'un polymère vinylique ; les copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc résultant de la polymérisation de diènes et au moins un bloc d'un polymère acrylique ; les copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc résultant de la polymérisation de diènes et au moins un bloc d'un polyéther.
15. Composition selon la revendication 13 ou 14, caractérisée en ce que le stabilisant est un polymère bloc greffé ou séquencé, comprenant au moins un bloc résultant de la polymérisation de diène et au moins un bloc d'un polymère vinylique.
  16. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère soluble est choisi parmi les alkylcelluloses avec un radical alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou non en  $C_1$  à  $C_8$ , les polymères siliconés compatibles avec la phase grasse ainsi que les copolymères de la vinylpyrrolidone et leurs mélanges.
  17. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère soluble dans la phase grasse liquide est choisi parmi les copolymères de la vinylpyrrolidone et d'alcène en  $C_8$  à  $C_{22}$ .
  18. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère soluble dans la phase grasse liquide est choisi parmi les copolymères de la vinylpyrrolidone et de l'hexadécène.
  19. Composition selon l'une des revendications précédentes, comprenant, en outre, au moins une phase grasse additionnelle choisie parmi les cires, les gommes et/ou les corps gras pâteux, d'origine végétale, animale, minérale, de synthèse, ou siliconé, et leurs mélanges.
  20. Composition selon l'une des revendications 1, 5 à 19, caractérisée en ce que la matière colorante comprend au moins un composé pulvérulent choisi parmi les charges et/ou les pigments et/ou les nacrés.
  21. Composition selon la revendication 20, caractérisée en ce que le composé pulvérulent et le polymère sont présents dans un rapport pigment(s)/polymère inférieur à 1.
  22. Composition selon la revendication 20 ou 21, caractérisée en ce que les composés pulvérulents représentent jusqu'à 40 % du poids total de la composition.
  23. Composition selon l'une des revendications 20 à 22, caractérisée en ce que les composés pulvérulents représentent de 1 à 30 % du poids total de la composition.
  24. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère représente (en matière sèche) jusqu'à 60 % du poids total de la composition.
  25. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère représente (en matière sèche) de 12 à 60 % du poids total de la composition.
  26. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase grasse liquide contient au moins une huile choisie parmi les isoparaffines en  $C_8-C_{16}$  et les silicones linéaires ou cycliques ayant de 2 à 7 atomes de silicium ; ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, leurs mélanges.
  27. Composition selon l'une des revendications précédentes, se présentant sous forme d'un stick ou bâton ; sous la forme d'une pâte souple, de viscosité dynamique à 25°C de l'ordre de 1 à 40 Pa.s ; sous forme de coupelle ; de gel huileux ; de liquide huileux ; de dispersion vésiculaire contenant des lipides ioniques et/ou non ioniques.
  28. Composition selon l'une des revendications précédentes, se présentant sous forme anhydre.
  29. Composition selon l'une des revendications précédentes, se présentant sous la forme d'un produit de soin et/ou de maquillage de la peau et/ou des lèvres.
  30. Composition selon l'une des revendications précédentes, se présentant sous la forme d'un fond de teint coulé, d'un fard à joues ou à paupières coulé, d'un rouge à lèvres, d'une base ou baume de soin pour les lèvres, d'un produit anti-cernes.
  31. Composition à application topique, comprenant une phase grasse liquide, au moins un polymère dispersible dans ladite phase grasse liquide et un copolymère de la vinylpyrrolidone, soluble dans cette phase

se grasse.

32. Utilisation dans ou pour la fabrication d'une composition à application topique, comprenant une phase grasse liquide et au moins un ingrédient choisi parmi les actifs cosmétiques, dermatologiques, hygiéniques et pharmaceutiques, les matières colorantes et leurs mélanges, d'au moins un polymère dispersible dans ladite phase grasse liquide et d'au moins un polymère soluble dans cette phase grasse, pour diminuer, voire supprimer, le transfert du film de composition déposé sur la peau et/ou les muqueuses comme les lèvres. 5 10
33. Utilisation dans ou pour la fabrication d'une composition sous forme de produit coulé et comprenant au moins une phase grasse liquide cosmétique, dermatologique, hygiénique ou pharmaceutique et au moins une cire, d'au moins un polymère dispersible dans ladite phase grasse liquide et d'un polymère soluble dans cette phase grasse, pour diminuer, voire supprimer, le transfert du film de composition déposé sur la peau et/ou les muqueuses comme les lèvres. 15 20 25
34. Utilisation dans ou pour la fabrication d'une composition cosmétique, dermatologique, pharmaceutique ou hygiénique, d'au moins un polymère filmifiable dispersible dans une phase grasse liquide et d'un polymère soluble dans cette phase grasse, pour diminuer, voire supprimer, le transfert du film de composition déposé sur les muqueuses et/ou la peau d'être humain vers un support mis en contact avec le film. 30 35
35. Utilisation selon l'une des revendications 32 à 34, caractérisée en ce que la composition contient au moins un composé pulvérulent dans un rapport composé/polymère inférieur à 1. 40
36. Utilisation selon l'une des revendications 32 à 35, caractérisée en ce que le polymère soluble dans la phase grasse liquide est un copolymère de la vinylpyrrolidone et d'un alcène en  $C_8$  à  $C_{22}$ . 45
37. Utilisation selon l'une des revendications 32 à 36, caractérisée en ce que le polymère dispersible est présent à au moins 2 % en poids, par rapport au poids total de la composition. 50
38. Procédé de soin cosmétique ou de maquillage des lèvres ou de la peau, consistant à appliquer sur respectivement les lèvres ou la peau une composition cosmétique telle définie aux revendications 1 à 31. 55
39. Procédé cosmétique pour limiter, voire supprimer, le transfert d'une composition de maquillage ou de soin de la peau ou des lèvres sur un support diffé-

rent de la dite peau et desdites lèvres, contenant une phase grasse liquide et au moins un ingrédient choisi parmi les matières colorantes et les actifs cosmétiques, dermatologiques, hygiéniques et pharmaceutiques et leurs mélanges, consistant à introduire dans la phase grasse liquide au moins un polymère dispersible dans ladite phase grasse liquide et au moins un polymère soluble dans cette phase grasse.

Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 98 40 2649

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 6)
A	EP 0 749 746 A (OREAL) 27 décembre 1996		A61K7/027
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 291 (C-1067), 4 juin 1993 & JP 05 017338 A (KAO CORP), 26 janvier 1993 * abrégé *		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 6)
			A61K
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 27 novembre 1998	Examineur Stienon, P
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 03 02 (P4/C02)